

DE522788

Publication Title:

Verfahren zur Darstellung von Carbonsaeurearyliden der Benzolreihe

Abstract:

Abstract not available for DE522788 Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>


 REICHSPATENTAMT
 PATENTSCHRIFT

№ 522788

KLASSE 12₀ GRUPPE 16I 35942 IVa/12 0²

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 26. März 1931

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M. *)

Verfahren zur Darstellung von Carbonsäurearyliden der Benzolreihe

Patentiert im Deutschen Reiche vom 1. November 1928 ab

Es wurde gefunden, daß Carbonsäurearyl-
 lide der Formel $R-CO-NH-R^1-CO-NH-R^2$
 entstehen, wobei R, R¹ und R² Reste der Ben-
 zolreihe ohne Sulfon- oder freie Carbonsäure-
 5 gruppen darstellen, bei denen von R und R¹
 wenigstens einer derselben eine Hydroxyl-
 gruppe und R² eine Hydroxylgruppe enthält,
 zu welcher wenigstens eine o- oder p-Stellung
 unbesetzt ist, wenn man in an sich bekannter
 10 Weise Aroylaminoarylcarbonsäuren bzw.
 deren Säurehalogenide mit Aminophenolen,
 bei denen wenigstens eine o- oder p-Stellung
 zur Hydroxylgruppe unbesetzt ist, konden-
 siert oder ein Aminophenol der angegebenen
 15 Konstitution zunächst mit einer Aminoaryl-
 carbonsäure bzw. einer entsprechenden Nitro-
 carbonsäure oder deren Chlorid kondensiert,
 das Kondensationsprodukt gegebenenfalls re-
 duziert und den erhaltenen Aminokörper
 20 nochmals mit einer aromatischen Carbon-
 säure oder deren Chlorid kondensiert.

Die erhaltenen Körper sind trotz der Ab-
 wesenheit von Sulfon- oder freien Carbon-
 säuregruppen für technische Verwendung in
 25 Form ihrer Alkalisalze in Wasser genügend
 löslich und besitzen, was nicht vorausgesehen
 werden konnte, eine gewisse Verwandtschaft
 zur Baumwollfaser, welche es ermöglicht, mit

den neuen Produkten auf Baumwolle Eis-
 farben zu erzeugen, ohne die imprägnierte 30
 Ware vor der Farbstoffbildung trocknen zu
 müssen.

Beispiel 1

Man trägt 138 Teile Salicylsäure und 35
 137 Teile p-Aminobenzoesäure in 2000 Teile
 Toluol ein, läßt bei 70 bis 80° langsam
 60 Teile Phosphortrichlorid eintropfen und
 erhitzt dann auf 110° bis zur Beendigung der
 Salzsäuregasentwicklung. Aus der Reaktions-
 40 masse wird das Toluol mit Wasserdampf ab-
 geblasen und der Rückstand mit Wasser zur
 Entfernung von Salicylsäure und Amino-
 benzoessäure wiederholt ausgekocht. Die ent-
 standene o'-Oxybenzoyl-p-aminobenzoesäure 45
 ist in den üblichen organischen Lösungs-
 mitteln unlöslich; sie wird in der üblichen
 Weise durch Umlösen aus Lauge und Fällen
 mit Kohlensäure gereinigt.

26 Teile o'-Oxybenzoyl-p-aminobenzoesäure 50
 und 11 Teile m-Aminophenol werden in
 200 Teile Dimethylanilin eingetragen; dazu
 läßt man bei 70 bis 80° 6 Teile Phosphor-
 trichlorid zutropfen und erhitzt schließlich
 das Ganze 5 Stunden auf 110°. Das erkaltete 55
 Reaktionsgemisch wird in verdünnte Salz-

*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Leopold Laska und Dr. Oskar Haller in Offenbach a. M.

säure eingetragen, der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Sodalösung bis zur Alkalität versetzt, das restliche Dimethylanilin mit Dampf abgeblasen und das Kondensationsprodukt bis zur Neutralität ausgewaschen. Das so erhaltene o'-Oxybenzoyl-p-aminobenzoyl-m''-aminophenol ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich und besitzt keinen Schmelzpunkt. Zwecks weiterer Reinigung kann es in Lauge gelöst, die Lösung mit etwas Tierkohle gekocht und nach dem Filtrieren mit Kohlensäure wieder gefällt werden.

Analyse für $C_{20}H_{16}O_4N_2$

berechnet	gefunden
N = 8,04 %	N = 8,10 %

Die Reaktion ist in gleicher Weise mit p-Aminophenol ausführbar, ebenso können Homologe der Salicylsäure und Substitutionsprodukte der Aminobenzoesäure verwendet werden.

Beispiel 2

152 Teile m-Kresotinsäure und 137 Teile m-Aminobenzoesäure werden in 1200 Teile Dimethylanilin eingetragen; zu dem Gemisch läßt man bei 60 bis 70° 60 Teile Phosphor-trichlorid zufließen und erhitzt schließlich 8 Stunden lang auf 110°. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird in verdünnte Salzsäure eingetragen, der Niederschlag abgesaugt, mit Sodalösung bis zur Alkalität versetzt, etwa noch vorhandenes Dimethylanilin mit Wasserdampf abgeblasen und das Kondensationsprodukt neutral gewaschen. Es kristallisiert aus Eisessig und schmilzt bei 280° unter Zersetzung.

271 Teile m'-Kresoyl-m-aminobenzoesäure und 109 Teile m-Aminophenol werden in gleicher Weise in Dimethylanilin weiter kondensiert und aufgearbeitet, wie oben beschrieben. Das entstandene m'-Kresoyl-m-aminobenzoyl-m''-aminophenol kristallisiert nicht aus organischen Lösungsmitteln und wird zur weiteren Reinigung in Lauge unter Zusatz von Tierkohle gelöst, filtriert und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Das so erhaltene Kondensationsprodukt zeigt den Schmelzpunkt 215° und wird in einer Ausbeute von 64 % der Theorie erhalten.

Analyse für $C_{21}H_{18}O_4N_2$

berechnet	gefunden
N = 7,7 %	N = 7,05 %

Beispiel 3

152 Teile m-Kresotinsäure und 151 Teile 3-Amino-4-toluylsäure werden in gleicher Weise in Dimethylanilin kondensiert. Die er-

haltene m'-Kresoylaminotoluylsäure schmilzt bei 258 bis 261° und wird in einer Ausbeute von 82 % der Theorie erhalten.

285 Teile m'-Kresoylaminotoluylsäure werden mit 109 Teilen p-Aminophenol abermals in Dimethylanilin in m'-Kresoyl-3-amino-toluyl-p-aminophenol übergeführt. Das erhaltene Kondensationsprodukt schmilzt bei 240 bis 243°. Die Ausbeute beträgt 68 % der Theorie.

Beispiel 4

152 Teile m-Kresotinsäure und 137 Teile p-Aminobenzoesäure werden in gleicher Weise in Dimethylanilin kondensiert. Die entstandene m'-Kresoyl-p-aminobenzoesäure war bei 350° noch nicht geschmolzen. Die Ausbeute betrug 60 % der Theorie.

271 Teile m'-Kresoyl-p-aminobenzoesäure werden in Dimethylanilin in gleicher Weise mit 109 Teilen m-Aminophenol kondensiert. Das durch Umlösen aus Lauge gereinigte Kondensationsprodukt schmilzt bei 245 bis 247°. Die Ausbeute beträgt 71 % der Theorie.

Analyse für $C_{21}H_{18}O_4N_2$

berechnet	gefunden
N = 7,7 %	N = 7,6 %

Beispiel 5

271 Teile nach Beispiel 2 erhaltene m'-Kresoyl-m-aminobenzoesäure werden mit 123 Teilen m-Amino-o-kresol ($CH_3:NH_2$; $OH=1:3:6$) in Dimethylanilin kondensiert. Das aus Lauge umgelöste Kondensationsprodukt schmilzt bei 180 bis 182°. Es wird in einer Ausbeute von 74 % erhalten.

Analyse für $C_{22}H_{20}O_4N_2$

berechnet	gefunden
N = 7,4 %	N = 6,95 %

Beispiel 6

152 Teile o-Kresotinsäure werden mit 137 Teilen p-Aminobenzoesäure in Dimethylanilin in der öfters beschriebenen Weise kondensiert. Das aus Lauge umgelöste Kondensationsprodukt besitzt den Schmelzpunkt 274°. Die Ausbeute beträgt 65 % der Theorie.

271 Teile o'-Kresoyl-p-aminobenzoesäure werden mit 109 Teilen m-Aminophenol in Dimethylanilin kondensiert. Das erhaltene Kondensationsprodukt schmilzt bei 293 bis 294°. Die Ausbeute beträgt 87 % der Theorie.

Analyse für $C_{21}H_{18}O_4N_2$

berechnet	gefunden
N = 7,7 %	N = 7,15 %

Analoge Körper erhält man durch Kondensation von Nitrobenzoylchlorid mit p-Amino-

salicylsäure und Weiterkondensation des erhaltenen Produktes mit Aminophenolen oder durch Kondensation von Nitrobenzoesäuren oder deren Chloriden mit Aminophenolen und
 5 Weiterkondensieren der erhaltenen Produkte nach erfolgter Reduktion mit einer aromatischen Carbonsäure. Man gelangt ferner zu solchen Körpern, wenn man die nach der Patentschrift 291 139 darstellbaren Carbon-
 10 säuren von Oxyarylcarbonsäurearyliden aus Oxyarylcarbonsäuren und Aminoarylcarbonsäuren, wie z. B. Salicylsäure und p-Aminosalicylsäure, als Ausgangsprodukte benutzt und diese mit Aminophenolen weiterkonden-
 15 siert.

Beispiel 7

171,5 Teile m-Nitrobenzoylchlorid und 153 Teile p-Aminosalicylsäure werden in
 20 Toluol bei 110° in üblicher Weise kondensiert. Die entstandene m'-Nitrobenzoyl-p-aminosalicylsäure kristallisiert nicht aus den üblichen organischen Lösungsmitteln, besitzt den Schmelzpunkt 250 bis 251°. Die
 25 Ausbeute beträgt 72 % der Theorie.

288 Teile m'-Nitrobenzoyl-p-aminosalicylsäure und 109 Teile m-Aminophenol werden in 1 750 Teilen Dimethylanilin mit 60 Teilen Phosphor-
 30 trichlorid in üblicher Weise kondensiert. Das entstandene m'-Nitrobenzoyl-p-aminosalicyl-m''-aminophenol schmilzt bei 205 bis 206°. Die Ausbeute beträgt 64 % der Theorie.

35 Analyse für $C_{20}H_{16}O_6N_3$

berechnet	gefunden
N = 10,68 %	N = 10,4 %

Beispiel 8

40 138 Teile Salicylsäure und 153 Teile p-Aminosalicylsäure werden nach dem in der Patentschrift 291 139 beschriebenen Verfahren in 1 500 Teilen Toluol mit 60 Teilen
 45 Phosphortrichlorid kondensiert. Die entstandene Salicyl-p-aminosalicylsäure wird durch Umlösen aus Soda und Fällern mit Salzsäure gereinigt. Sie schmilzt bei 290° unter Zersetzung. Aus den üblichen organischen Lö-
 50 sungsmitteln ist sie nicht kristallisierbar.

267 Teile Salicyl-p-aminosalicylsäure werden mit 109 Teilen m-Aminophenol in 1 500 Teilen Dimethylanilin und 60 Teilen Phosphor-
 55 trichlorid kondensiert. Das entstandene Salicyl-p-aminosalicyl-m''-aminophenol wird durch Umlösen aus Lauge und Fällern mit Kohlensäure gereinigt. Bei 310° schmilzt

es noch nicht. Die Ausbeute beträgt 75 % der Theorie.

Analyse für $C_{20}H_{16}O_5N_2$

berechnet	gefunden
N = 7,69 %	N = 7,15 %

Beispiel 9

129 Teile m-Nitrobenzoyl-m''-aminophenol werden in 400 Teilen Ammoniak, spez. Gew. 0,91, und 1 500 Teilen Spirit in Lösung gebracht, zum Sieden erhitzt und allmählich 200 Teile
 70 Zinkstaub eingetragen. Man hält noch einige Stunden im Sieden und saugt heiß ab. Aus dem Filtrat kristallisiert beim Erkalten das m-Aminobenzoyl-m''-aminophenol als sandiges Pulver vom Schmelzpunkt 210° aus. Es
 75 kristallisiert schwer aus organischen Lösungsmitteln, löst sich aber in Eisessig.

228 Teile m-Aminobenzoyl-m''-aminophenol und 138 Teile Salicylsäure werden in 1000 Teilen Toluol mit 60 Teilen Phosphor-
 80 trichlorid kondensiert. Das entstandene Kondensationsprodukt wird durch Umlösen aus Lauge und Fällern mit Kohlensäure gereinigt und besitzt so den Schmelzpunkt 187 bis 188°. Die Ausbeute beträgt 68 % der Theorie.

85 Analyse für $C_{20}H_{16}O_4N_2$

berechnet	gefunden
N = 8,04 %	N = 8,45 %

PATENTANSPRUCH:

90 Verfahren zur Darstellung von Carbon-säurearyliden der Benzolreihe der Formel $R-CO-NH-R^1-CO-NH-R^2$, wobei R, R¹ und R² Reste der Benzolreihe ohne freie Sulfon- oder Carbonsäuregruppen darstel-
 95 len, bei denen von R und R¹ wenigstens einer derselben eine Hydroxylgruppe und R² ebenfalls eine Hydroxylgruppe enthält, zu welcher mindestens eine o- oder p-Stel-
 100 lung unbesetzt ist, dadurch gekennzeichnet, daß man in an sich bekannter Weise Aroylaminoarylcarbonsäuren bzw. deren Säurehalogenide mit Aminophenolen, bei denen wenigstens eine o- oder p-Stellung
 105 zur Hydroxylgruppe unbesetzt ist, kondensiert oder ein Aminophenol der angegebenen Konstitution zunächst mit einer Aminoarylcarbonsäure bzw. einer ent-
 110 sprechenden Nitrocarbonsäure oder deren Chlorid kondensiert, das Kondensations-
 produkt gegebenenfalls reduziert und den erhaltenen Aminokörper nochmals mit einer aromatischen Carbonsäure oder deren Chlorid kondensiert.